



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

---

CITATION:

抄録. 物理化学の進歩 1940, 14(6): 277-290

ISSUE DATE:

1940-12-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46253>

RIGHT:

## 抄 録

## 79. 熱エネルギー中性子に対する捕獲断面積

C. Lapointe 及 F. Rasetti, *Phys. Rev.*,

58, 554~6 (1940).

求めるべき元素を含む水溶液中に於ける熱中性子の密度を  $BF_3$  電離管により測定する事により、種々の元素の熱中性子に対する捕獲断面積を求めた。中性子源は 250mg Ra+Be 粉末にて、 $BF_3$  電離管は直径 2.5cm. 長さ 8cm. である。後者を溶液を入れたガラス圓筒(直径 14cm, 高さ 20cm.) の中心に仕し、中性子源は 2cm. の Pb にて遮蔽して圓筒の軸上にて溶液の外側に置く。かかる条件では一分間の計数は 1000 以上にて、熱エネルギー 以上の中性子の効果は無視し得る。測定せんとする溶液と水とを交互に運かに入れかへ、20,000 以上の計数を讀んだ。

測定すべき元素の化合物の内、水に溶解するもので且つ他の強い中性子吸収元素を含まないものを選んだ。しかして溶解度の許す限り、少くとも 10% 以上の中性子密度減少になる様な濃度として測定した。装置に原因する誤差を避ける爲、種々の濃度の硼素溶液の効果と比較した。今濃度 C なる元素と同一の中性子密度減少を示す硼素の濃度を  $C_B$  とすれば

$$\delta_B C_B = \delta C$$

である。茲に  $\delta$ ,  $\delta_B$  はその元素及び硼素の捕獲断面積である。測定に用いた元素は Cd を除いて總べて熱エネルギーに対する中性子共鳴をしないから断面積は  $1/v$  法則に従ふ。従つて B の断面積に対する比は中性子の速度に無関係である。先づ硼酸水溶液の濃度と中性子密度減少との關係を決定したるに

$$I_0/I = 1 + k C_B/C_H = 1 + 1.02 \times 10^3 C_B/C_H$$

の實驗的關係が見出された。茲に  $C_B$ ,  $C_H$  は硼素及び水素の濃度(密度),  $I$ ,  $I_0$  は硼素溶液及び水に就ての強度を表す。若し無限大の容積では  $k$  は B と H の捕獲断面積の比に等しい筈であるが、かかる小なる値は熱中性子の約半分が溶液外に擴出した事を示す。

一般に水素濃度の變化は熱中性子の密度に影響する。 $H_2O$  の代りに  $H_2O_2$  (30%),  $HOOC \cdot COOH$  (飽和液) を用ひて測定したるに、1% の水素濃度の減少により 0.8% の中性子密度の減少があつたので、この補正は加へた。吸収物質が溶液内にあるから熱エネ

ルギーまでに遅延されるまでの共鳴による中性子捕獲があるだろうが、Rh により檢したるに測定出来なかつたので、これに対する補正は加へなかつた。従つて、求めんとする元氣の捕獲断面積は  $\delta = \delta_B \cdot \frac{C_H}{C}$ ,  $0.98 \times 10^{-3} \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right)$  で與へられる。硼素の断面積  $\delta_B$  として  $500 \sim 700 \times 10^{-24} \text{cm}^2$  が與へられてゐるが、 $\delta_B = 600 \times 10^{-24} \text{cm}^2$  とした。

かくして得られた結果は次表の如くである。

元 素	化 合 物	$C_B/C$	$I_0/I$ corr.	$\delta \times 10^{24} \text{cm}^2$
5 B	$H_3BO_3$	1,000	2.02	600
7 N	$NH_4NO_3$	24.3	1.086	1.2
9 F	NaF	105	0.990	<0.5
11 Na	NaF	105	0.990	<0.5
15 P	$H_3PO_4$	43.5	1.040	1.0
17 Cl	HCl	145	1.32	27
19 K	KF	82	1.067	3.2
23 V	$VO SO_4$	190	1.061	6.8
25 Mn	$Mn SO_4$	161	1.099	9.4
27 Co	$Co SO_4$	470	1.12	33
33 As	$As_2O_5$	75	1.147	6.5
34 Se	$H_2SeO_3$	75	1.261	11.5
35 Br	NaBr	104	1.116	7
48 Cd	$Cd(NO_3)_2$	10,000	1.49	2900
53 I	NaI	115	1.101	6.8
56 Ba	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	200	0.985	<1

(水波)

## 80. 電子衝撃による水及びアンモニアの

## 電離並びに分解

M. M. Mann, A. Hustrulid 及 J. T. Tate,

*Phys. Rev.*, 58, 340~7 (1940).

水及びアンモニア蒸氣に電子を衝撃して生ずるイオンを質量分析器によつてその強度及び外觀電壓を決定した。これを従来の熱化學的並びに帶スペクトル結果と組合してイオンの生ずる過程を決定しその結合エネルギーを知ることが出来た。水の實驗結果並びにその解析は第一表に示す。

$H_2O^+$  従来の結果と一致するが、16及び17V に電離電壓を有するとする Milliken の豫想に反して斯るイオンは見出し得ない。

$O^+$   $28.1 \pm 1.0V$  にイオン化効率曲線に屈曲を生ず

表 I 水蒸気中に見出されたイオン

電子親和力 酸素に対して 2.2 V  
水素に対して 0.7 V

イオン	100 V に於ける強さ	外観電圧	可 能 過 程	極少計算値	過剰エネルギー
$\text{H}_2\text{O}^+$	100	$13.0 \pm 0.2$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+$		$I(\text{H}_2\text{O}) = 13.0 \text{ eV}$
$\text{OH}^+$	23.2	$18.7 \pm 0.2$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^+$	$I(\text{OH}) + 4.91 \text{ eV}$	$I(\text{OH}) \leq 13.8$
$\text{O}^+$	2.0	$18.8 \pm 0.5$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^+$	18.6	$W(\text{O}^+) \leq 5.0$
		$28.1 \pm 1.0$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}^+$	23.1	
$\text{H}_3\text{O}^+$		$13.8 \pm 0.5$			$W(\text{H}^+) \leq 1.1$
$\text{H}^+$	5.0	$19.5 \pm 0.2$	$\text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+$	18.4	
$\text{H}_2^+$	0.07	$23.0 \pm 2.0$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2^+$	20.6	
$\text{H}_1^-$	0.6*	$5.6 \pm 0.5$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^-$	4.7	
			$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{H}^-$	8.8	
$\text{O}^-$	0.15	$7.5 \pm 0.3$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}^-$	7.3	
		$23.7 \pm 0.5$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H}^+ + \text{O}^-$	20.8	
		$36.0 \pm 3$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{O}^-$	34.3	

るがこれは表の第二の過程に従ふものと考えられる。極少計算値との差 5.0 V は中性水素原子の運動のエネルギーとして考えられる。

$\text{H}^-$  は  $5.6 \pm 0.5 \text{ V}$  に現れ 7.1 V で極大になり、もう一つの極大、ずつと弱い、8.9 V に生ずる Lozier によれば最初の極大は 1.5 V の運動のエネルギーを持ち、第二の極大は 3.2 V の運動のエネルギーを持つ、従つて第二極大は  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{H}^-$  の経過に

よらず、勵起した水分子が電子獲得後  $\text{OH} + \text{H}^-$  に分解するものと考えられる。

$\text{O}^-$  はその電離効率曲線に  $7.5 \pm 0.3 \text{ V}$  以上に於て三つの共鳴の山を有してゐる。それ等は電子獲得後の水分子の勵起或は不安定状態から分解によつて起るものと思はれる。

$\text{NH}_3$  の場合は第二表に示す。

表 II アンモニアに見出されるイオン

イオン	100 V に於ける強さ	外観電圧 ボルト	可 能 過 程	計算極少エネルギー	過剰エネルギー
$\text{NH}_3^+$	100	$10.5 \pm 0.1$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+$		$I(\text{NH}_3) = 10.5 \text{ eV}$
$\text{NH}_2^+$	78	$15.7 \pm 0.1$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$	$I(\text{NH}_2) + 3.8 \text{ eV} ?$	$I(\text{NH}_2) = 11.9 (?) ?$
$\text{NH}^+$	4.5	$19.4 \pm 0.5$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}_2$	$I(\text{NH}) + 3.0$	$I(\text{NH}) \leq 16.4$
		$23.7 \pm 0.5$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}^+ + 2\text{H}$	$I(\text{NH}) + 7.5$	
$\text{N}^+$	1.7	$24.9 \pm 0.5$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}^+ + 3\text{H}$	25.4	$W \leq 0.7$
		$28.0 \pm 0.5(?)$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}^{++} + 3\text{H}$	27.3	
$\text{H}^+$	0.5	$23.3 \pm 0.5$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{H} + \text{H}^+$	21.0	
		$26.9 \pm 0.5$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}^+ + 2\text{H} + \text{H}^+ (?)$	26.7	$I(\text{NH}_3^+) \leq 31.5$
$\text{H}_2^+$	0.02	$15.5 \pm 0.5$	$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+$	15.3	
			$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{N}_2 + (?)$	18.3	
$\text{NH}_3^{++}$	0.02	$42 \pm 3$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^{++}$		
$\text{H}^-$	0.15	$5.8 \pm 0.3$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + \text{H}_2 + \text{H}^-$	5.7	
		$23.0 \pm 1.0$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H} + \text{H}^-$	23.2	
$\text{NH}_2^-$	0.3	$6.0 \pm 0.5$	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{H} + \text{NH}_2^-$		

$\text{NH}_2^+$  は  $15.7 \pm 0.1 \text{ eV}$  に見出される  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$  の過程のエネルギーは大體 3.8 V であるから  $15.7 \pm 0.1 - 3.8 = 11.9 \text{ volt}$  が  $I(\text{NH}_2)$  の電圧と考えられる。

$\text{NH}^+$  は  $19.4 \pm 0.5 \text{ V}$  及び  $23.7 \pm 0.5 \text{ V}$  にイオン能率曲線の屈曲が見出される  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$  のエネルギーを 3.0 V とすれば  $I(\text{NH}) \leq 19.4 - 3 = 16.4 \text{ V}$  とな

る。

$N^+$  は  $24.9 \pm 0.5V$  に表れ、表の過程も可能であるが不純物としての  $N_2$  の分解して電離して  $N^+$  を生ずる過程は  $24.3V$  であるのでこれが混つてゐると思はれる。 $N^+$  の第二の現れは励起によるものと思はれる。

$NH_3^{++}$  は  $42 \pm 0.3V$  であらはれるから  $I(NH_3^+) \leq A(NH_3^+) - I(NH_2) \leq 31.5V$ 。 $NH_2^+$  は  $6.0 \pm 0.5V$  で現れる、これは電子の共鳴獲得によるものと考えられる。 $NH_3 \rightarrow NH_2^+ + H$  の過程には過剰エネルギー (2V 程度) 及び電子親和力 (2又は3V 程度) を出すことが豫想せられ、 $NH_2^+$  が励起状態に於て作られ、水素が過剰エネルギーを取ることが想像せられる。

従來の實驗に於て  $NH_2^+$  及び  $N^+$  が見出された様に報告せられたが本實驗にはその形跡を見認めなかつた。存在するとすれば  $0.005$  より少と考へられる。

(石川)

### 81. 絶縁体の電氣傳導

A. von Hippel, *J. Chem. Phys.*, 8, 605~10(1940).

絶縁体は電氣の不導体であると言ふ考へ方は既に放棄せざるを得なくなつた。即ち是等の物質にも條件に依つては電氣傳導度を生ぜしむる事が出来るからである。そこで最近の物理學では結局絶縁体とは“non-metal”であると定義する。併し我々は更に進んで絶縁体に於ける可動な charge carrier を生ずる過程や其運動法則を詳細に知りたしと努力してゐる。

普通導体にはオームの法則が適用される。この法則は charge carrier の密度の定常と其等が電場内で平均速度  $v = eE/d$  (mobility) で運動する事を假定してゐる。併しこの摩擦係数  $\frac{1}{d}$  が電場力に無關係であると言ふ假定は次の例の如き場合には適用されぬ。即ちオーム則からはづれる。

第一に電解質の傳導度  $\lambda$  であり、 $\lambda$  は  $10^5$  volt/cm 程の高電壓では  $\lambda_\infty$  (無限稀薄の  $\lambda$ ) に近増加する。この現象は Wien effect と呼ばれ Debye のイオン雲の考へで説明出来る。第二例としてはイオン化單結晶の電氣破壊の研究中著者に依つて發見されたものである。アルカリハライドの如き non-metal の時は金屬の場合と全く事情を異にする。過剰電子が在れば、其濃度はごく僅でボルツマンの統計に従ひ、其の運動は緩く空間電荷として周囲を擾亂する。電子と構造間の靜電的 coupling は強く、遠方まで行き、其等

電子は格子と永久的相互作用状態に在る。格子振動を勵起する確率はオーム則の  $\frac{1}{d}$  を支配する。この確率は振動スペクトルに關する勵起函数によつて極く概略的には記される。電子と其周囲間の作用時間は電子の速度と共に減ず、そこでこの確率函数が臨界電場力以上の最大を越すと、衝撃的イオン化が起り、電氣破壊に到る。

アルカリハライドの如き non-metal に於ける電氣傳導を説明する爲めに電子の捕獲及び其れに因つて來ると考へられる F-Band に就いて述べねばならぬ。電子の捕獲に關しては色々の論議があるが大體 de Boer-Mott model と著者に依るものがある。de Boer-Mott は電子は負イオンを失つた格子點に捕獲されると假定した。著者に依る説明では NaCl 格子中の過剰電子の捕獲の例を取れば、 $\frac{1}{10}$  eV. の運動エネルギーで電子が動くと  $\lambda = 3.8 \cdot 10^{-7}$  cm. の波を伴ひ、これは 2500 の格子イオンを含む體積  $\lambda^3$  の空間に空間電荷の如く擴つて作用する。この量は弱いが遠距離まで達し得る。イオンは  $5.7 \cdot 10^{12}$ /sec (殘存線の振動數) 以上の振動數でこれに應ずるから、遠方のイオンは格子中を  $1.9 \cdot 10^{17}$  cm/sec の速度で進む電子に依つて幾らか變位を受けるに充分の餘裕がある。斯くして電子の周囲に小さな potential cup が出來始める。そして電子は格子振動に其のエネルギーを費して速度が落ちて來る。併し格子歪の爲電子の周りに生じたクーロム場は電子の全運動エネルギーを増大せしむるから、電子はこの場内で振動、迴轉す可きである。結局電子の波長は短くなり、空間電荷密度及び格子との相互作用時間は増し、potential cup は深くなつて電子は格子の正イオン中に捕獲される。以上の如き立場から F-Band の説明に一つの cycle を考へて見る。NaCl の理想格子と傳導帯にある過剰電子を取る。

- (1)  $Na^+$  を眞空中に移すには  $U_0$  (格子エネルギー) -  $U_p$  (分極エネルギー) =  $183 \text{ kcal} - 77 \text{ kcal}$  を費す。
- (2) 結晶から電子を取り出すには仕事函数  $\chi = 11.5 \text{ kcal}$  を要す。
- (3) 電子とイオンを結合させると  $I = 118 \text{ kcal}$  を得る。
- (4) Na 原子を hole に返すと  $37 \text{ kcal}$  程度のエネルギー  $Q$  を得る。
- (5) 電子を光吸収で傳導帯に移すに必要な  $h\nu_0$  は下帯のエネルギーを與へる。即ち  $h\nu_0 = -U_0 + U_p - \chi + I + Q = 37.5 \text{ kcal} = 1.63 \text{ eV}$ 、實驗値は  $2.73 \text{ eV}$  である。

が、理想的格子を考へたのであるから、この位の差異は許されると思ふ。併しこの二つ model による結論は新しい實驗証明を要する。

過剰電子による導度は  $\lambda = N \cdot e \cdot (\bar{w}_0/a) \cdot e^{-U/kT}$  ( $N$ : 過剰電子の  $1\text{cm}^3$  毎の数,  $\bar{w}_0$ :  $1\text{ volt/cm}$  の電場に於ける平均變位距離,  $U$ : 電子を捕獲状態から解放するに要する熱活性化エネルギー) で與へられる。式中  $a$  は捕獲電子と周囲との coupling の程度を與へる係数である。計算の結果  $U$  と  $kT$  との比は誤差極限内で 1:2 であり、電子が格子歪によつて捕獲されるとすると、Frank-Condon の原理によりこのやうな比になつてもよい。

尚次の如き hole conductivity も考へねばならぬ。即ち一個の電子がハロゲンイオンから導帯に移つたとせば、それは上述の如く捕獲間平均距離  $\bar{w}$  で過剰電子が動く事を示す。これは観測者には Na 原子が陽極へ向つて動くに見える。ハロゲンイオンの電子逸失が hole を表はすとせば、これは Cl 原子の陰極へ移動となる。併しそれは隣から隣へと電子を交換する事によつて原子間隔の程度の  $\bar{w}_h$  で行はれ得るのである。かゝる形式の hole conductivity も又上述の如き式で表はされる。

かくして我々はこの様な電気導度を  $N, \bar{w}, a, U$  等の諸量で表はし得るのである。(原代)

## 82. Duhem-Margules 式と Raoult 則

C. R. Bury, *Trans. Farad. Soc.*, 36,

795~7 (1940).

普通教科書に載せてある Duhem-Margules 方程式 (D-M 式) や Raoult の法則 (R 則) の導き方は間違ひや不正確なのが多い。この論議で基礎とする式は Gibbs-Duhem の式  $-SdT + VdP - \sum n_i d\mu_i = 0$  である。今任意の成分数から成る液相と氣相の二相が平衡にある一つの系を考へる。この系に理想氣體の法則が成立するとせば、氣相中の各成分の化學ポテンシャルは、其等成分の分壓と次の式で關係付けられてゐる。 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \log P_i}\right)_T = RT$  是系が平衡にあるとせば一成分の化學ポテンシャルは二相共等しいから液相に對して次式が成立す。

$$dT=0, dP=0, RT \sum n_i d \log P_i = 0 \quad (1)$$

$RT \sum n_i$  で割つて  $\sum n_i d \log P_i = 0$  即ち D-M 式を得る。この式の最も簡単な解は、 $P_i = N_i P_i^\circ$  ( $P_i^\circ$  は成分  $i$  の純液相の蒸氣壓) であり、R 則を與へる。

今  $x$  個の成分からなる系を取ると  $x$  個の  $d \log P_i$  量間に一つの關係を得るが、よく無視されるのは  $dP=0$  なる條件が含まれてゐる事である。相律から考へると  $x$  成分2相で  $T, P$  が定まれば  $x-2$  の自由度がある事になる。よく D-M 式の應用される二成分系に對しては自由度は 0 となり、蒸氣壓曲線に極大極小の出来る特殊な場合を除きての式が無意味となる。そこでつと一般的な式を得るには  $dP=0$  を除いて (1) 式の代りに  $dT=0, VdP - RT \sum n_i d \log P_i = 0$  とし  $RT \sum n_i$  で割つて  $V = \sum N_i V_i, dP = \sum dP_i$  から

$$\frac{\sum N_i V_i}{RT} \sum dP_i - \sum N_i d \log P_i = 0 \quad (2)$$

を得る。この式は特別の場合として D-M 式を含む一般的な形である。 $P_1^\circ = P_2^\circ = \dots = P_x^\circ$  なる特別の場合を除き、R 則を表はす式は (2) を満足しない。

力學的な方法で溶液の  $x$  成分の蒸氣分壓を定めるには不動氣體を附加成分として系に入れる。 $y$  の壓力は別に定めぬが普通實驗條件として全壓を一定 (普通は大氣壓) に保つ。これでは最早  $(x+1)$  成分系となつてゐるから始めの  $x$  成分系に成立した式は用ひられぬ。一般に附加成分があると數學的扱ひが複雑になるが、氣體  $y$  が液相に不溶であれば、D-M 式は溶液の始めの  $x$  成分に對して嚴密に成立するだらう。かゝる條件では R 則は一般的な  $P_1^\circ \neq P_2^\circ \dots \neq P_x^\circ \neq 0$  した場合には成立し得る事になる。併し、始めの場合 ( $P = \sum P_i P_i$ ) の  $P_i$  と後の場合 ( $P' = \sum P_i' + P_y$ ) の  $P_i' (P_i'$  と同一成分に對する) とを區別せねばならぬ。即ち  $(x+1)$  成分系中の凝相となり得る成分に對しての R 則は

$$P_i' = N_i P_i'^\circ \quad (3) \text{ となる。}$$

$P_i'$  の  $P'$  に對する關係は  $\left(\frac{\partial \log P_i'}{\partial \log P'}\right)_{T, n_1, \dots, n_x} = \frac{V_i}{RT}$  で與へられるから、 $V_i$  は壓力に無關係 (普通壓力の僅かの變化に對しては正當と見做さる) と假定して  $\log P_i = \log P_i' + \frac{V_i(P_i - P')}{RT}$ ;  $\log P_i^\circ = \log P_i'^\circ + \frac{V_i(P_i^\circ - P')}{RT}$  を得る。この式と (3) から  $P_i', P_i'^\circ$  を消去して  $V_i$  が濃度に無關係と假定せば次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \log P_i &= \log N_i + \log P_i^\circ + \frac{V_i(\sum P_i - P_i^\circ)}{RT} \\ \text{或は } P_i &= N_i P_i^\circ \exp \frac{V_i(\sum P_i - P_i^\circ)}{RT} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

かゝる系に不衡氣體を導入する事自體興味あるものであるが、こゝでは只  $x$  成分系に於ける分壓とモ

ル分子率間の関係を得るために用ひたに過ぎないから、液體には全く溶けぬ不働氣體の有無には無関係である。上式は van Laar が導いた  $P_i = N_i P_i^0 e^{-\frac{1}{R}(\psi_i - \psi_i^0)}$

と全く同じものであるが、この形では(2)式との関係が明かでない。(4)式は蒸氣壓が總べて等しからざる混合液體に於ける蒸氣分壓と濃度との関係を示す最も簡単な法則を表はしてゐる。 $V_i(2P_i - P_i^0)$ 項は大概非常に小さいであらうから、(4)式から計算して得た蒸氣分壓と Raoult の法則から得たものとは一般に殆んど等しいだらう。(屋代)

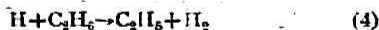
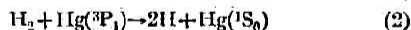
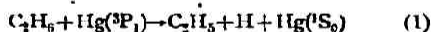
### 83. 水銀の光増感作用によるエタンの分解

E. W. R. Steacie 及 R. L. Cunningham.

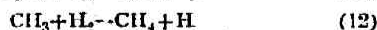
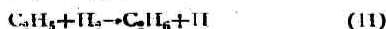
J. Chem. Phys., 8, 800~4 (1940).

水銀蒸氣を混合したエタンに水銀ランプを用ひ 2537 を照射して流動法によりて反應さすその反應生成物を三つのトラップに捕集する。第一のトラップは充塞せぬものでエタン及び高級な生成物を捕集し、第二はシリカゲルを填めて略々メタンの全部及び水素の一部を吸着する。第三のトラップは活性炭を用ひて残りの水素及びメタンの微量を吸着する。生成物はボドベエルニヤクの蒸溜装置を用ひて分析する。表は反應結果の一例を示す。この際氣體の流速はこの程度では大した影響はない。

反應の形式は Taylor の場合と同様で



高温では下の反應も起る。



高温に於ける  $H_2/CH_4$  の減少は(12)によるものと考へられる。又(13)は約 8 kcal の活性化エネルギーを要して高温に於ける  $CH_4$  の生成に重要な働きをする。量子生成率は高温に於て低温の約 2 倍しか増さず

表 壓力 5 cm.

エタンの流量毎秒 0.37 cc (標準状態にて)

水銀蒸氣の壓力  $1.3 \times 10^{-3}$  mm

共鳴照射(60°にて)  $1.15 \times 10^{-5}$  Einstein/分

温度 °C	反 應 生 成 物					量子 生成率	$\frac{H_2}{CH_4}$
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub>	"C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> "		
100	47.1	14.4	9.1	9.1	20.3	0.29	3.30
100	46.4	13.0	10.4	9.5	19.1	0.27	3.41
170	46.5	14.8	9.3	9.6	19.8	0.44	3.16
250	46.1	15.1	9.6	9.3	19.9	0.55	3.07
325	41.4	16.3	14.5	13.3	14.5	0.58	2.53
325	41.9	15.3	14.1	14.5	14.2	0.57	2.71
400	40.6	18.1	15.3	13.5	12.5	0.55	2.24
400	41.6	15.7	14.5	14.1	14.1	0.55	2.65
475	41.3	21.1	9.9	9.4	18.3	0.51	1.97

$H_2$  を越えぬから連鎖反應は起らず低温と同一機序で反應は進行する。

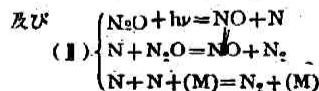
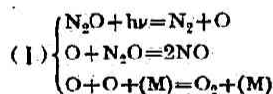
Rice-Herzfeld の反應機構  $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2$  は同時に起る  $C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6$  によつて之を確め得なかつた。(石川)

### 84. N<sub>2</sub>O と H<sub>2</sub> の光化學反應

J. W. Zabor 及 W. A. Noyes, Jr. J. Am.

Chem. Soc., 62, 1975~81 (1940).

N<sub>2</sub>O は 1800~2000 Å で分解し、次の如く二様の機構が提出されてゐる。



N<sub>2</sub>O に H<sub>2</sub> を加へたる場合 (I) に従へば H<sub>2</sub>O が (II) なければ NH<sub>3</sub> を生ずべきである。

光源には Al 板の放電を使用し, forcal isolation 法で分離した。結果を示すと、H<sub>2</sub>O 及 NH<sub>3</sub> の両者が生成するが、NH<sub>3</sub> の生成は H<sub>2</sub>O に比して少い。これは (I) 及び (II) の primary process の同時に起つてゐることを示す。反應は大體次式に示される。



H<sub>2</sub> が充分に存在するときは上式に従ふが、H<sub>2</sub> の少いときは壓力の増加が起る。Spectroscopy より次の事實が分つた。(1) N<sub>2</sub>O のみでは NO の帯が生



ずる。(2)  $H_2$  を加へると  $NO$  の帯が弱くなり、且つ  $H_2$  が充分多く且つ露光が長ければ、 $NO$  の帯が無く、 $NH_3$  の帯が現はれる。(3) 之に  $NO$  を加へると  $NH_3$  の帯が消える。(4)  $NH_3$  を加へても自身何等の變化はない。

水の生成の量子収率は第1圖及び第2圖で示す。

第1圖は  $N_2O$  の壓を一定(6.3 cm.)にして  $H_2$  の壓を變化せる場合であり  $H_2$  壓 10 cm. 以上では収率は1に近づき、第2圖は  $NO$  を加へたる場合で  $N_2O$  (6.3 cm.),  $H_2$  (15 cm.) では、 $NO$  少量のときは収率は減少し、minimumを経て再び増加し、後1の値となる。

$NO$  と  $H_2$  のみの場合には、収量の1.6となる。

温度の影響に就いては  $N_2O$  (6.3 cm.),  $H_2$  (3.44 cm.) で、収量は  $100^\circ C$ , 0.6.  $200^\circ C$ , 1.  $300^\circ C$ , 2.0. である。温度と収量との間には直線的關係は認められない。

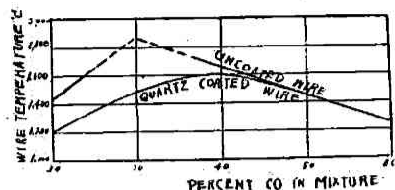
Secondary reaction の非常の多くの場合が豫想しうるので、反應全體の機構に就いては確定的なことは述べられない。(八木)

### 85. 發焰氣體中に於ける解離現象

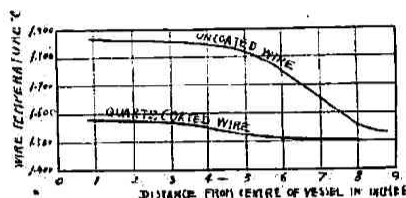
W. T. David, *Nature*, 145, 896~7 (1940).

可燃性氣體の發火直後に於ける状態は、單に高温度に於て普通の氣體と云ふに留らず、或潜在エネルギーを相當安定な形で保有する状態に屬するものと考へられる [David, *Phil. Mag.*; 23, 345 (1937)]. これは恐らく反應に依て生じた三原子分子の有する過剰内部エネルギーに關聯するものであつて、そのエネルギーは直ぐに飛行のエネルギーに變換されない種類のものと考へられる。この過剰内部エネルギーの爲に、同じ温度、壓力の普通の氣體に於けるよりも、この發火直後の氣體中には、比較的多量の解離が行はれ得るものの如く見える。

これは、細い Pt-Rh 線 (0.0005 in.) 及び石英で被覆した Pt 線の抵抗から發焰氣體の温度を測定した



第一圖



第二圖

結果を基とした推論である。その結果の一例を圖に示すと第1圖の如きものである。氣體は  $CO$  と空氣の混合體であつて、50%以上  $CO$  を含む場合には二種類の線の觀測値は一致するが、それより  $CO$  の含有量が減少するに従つて、石英被覆線の方に比して、裸線の方が高温を示して居る。石英被覆線の温度曲線の形を見ると、反應主成物たる  $CO_2$  が異狀に多量に解離し居る事が暗示される。そしてそれは  $CO$  の含有量が増すに従て次第に減殺される。裸線の温度が高いのは、解離分子が表面で再結合して居る爲であらう。

次にその反應管内部に於ける温度分布であるが、直径 18 in の球形容器を用ひ、(10%  $CO + 7\% H_2 + 83\%$  空氣) なる組成の氣體を中央部から發火させた後の温度を前述二種類の細線で測定して見た處、第2圖の様な結果を得た。即ち石英被覆線に依る方は位置に依る變化がそんなに甚しくないが裸線の方では、可成り甚しい。而して茲に注意すべきは、反應容器の外壁に近づくに従つて、兩者の差異が次第に減少して來る事である。この現象を説明する爲に、異狀解離現象は發火點附近で最も強く後は減少すると假定せねばならない。これは、火焰の先端直後部分の潜在エネルギーが發火點から離れるに従て減少すると云ふ前報の結果と一致するものである。(後藤)

### 86. OH 及び其他の自由基の相互作用

J. Weiss, *Trans. Farad. Soc.*, 36, 866~72 (1940).

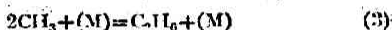
原子の再結合は通常三重衝突によつて起るが自由基も亦



なる式にて示す様に反應する。此の場合 third body (M) は溶液反應に於ては常に反應系の近くに存在するが瓦斯反應であると (1) の反應は容易には起らないのであつて或る場合には自由基の一方の電子或は水素が移行して不同變化 (dismutation) を行ひ

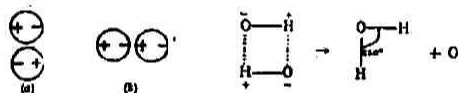


の如くなる。實際自由基で強い、双極子能率を持つたものは (1) の反應よりもむしろ (2a) (2b) の反應が起る事が認められてゐる。之に反して non-polar な自由基例へば  $CH_3$ ,  $C_6H_5$  等であると其等の再結合は一般に (1) の如く三重衝突によつて起り



の如くなつてゐる。

双極子自由基が相接近する場合には全體として最も低い位置エネルギーをとると考へられるから下圖に示す (b) の位置よりも (a) の方がむしろ安定であると思へられる。



双極子自由基に對しては若し不同變化 (dismutation) が可能であるならば再結合よりもむしろ容易に起り得るであらう事は想像に難くない。若し水素原子或は電子のみが一方の自由基に移つて二つの飽和された分子をつくる場合には活性化エネルギーは小である。

上記の考察とよく一致してゐるのは Bonhoeffer 及び Pearson の研究で OH 基の瓦斯反應として



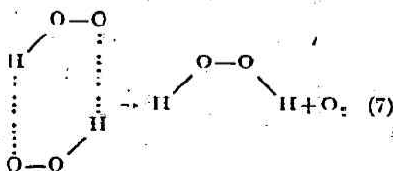
が最も妥當なる事を指摘してゐる。同様に polar な SH 基も亦 (5) 式



の如くなる。 $HSO_3$  基は sulphite 溶液の酸化で出来るが之はやはり不同變化を起して

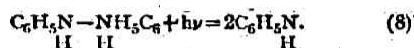


の如くなり、dithionic acid  $H_2S_2O_6$  は極少量しか出来ない。又  $HIO_2$  基に就ても同様不同變化が起る。

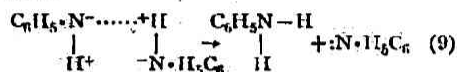


hydrazobenzene の光分解は其の機構が相當明らかになされてゐる。hydrazobenzene のアルコール溶液に 2300~2700 Å を照射すると  $O_2$  の無い所では aniline と azobenzene を生じ、此の場合何等瓦斯の排出なく又量子生成率は 1 よりも小である。

案外附近に於ける吸収によつて光化學初期反應として



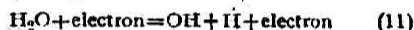
が起り、次に自由基同志が反應して (9) の如く aniline を生じ



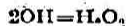
次に  $2C_6H_5N \cdot \rightarrow C_6H_5N=N \cdot H_5C_6H_5$  (10)

の如く azobenzene を生ずると考へられる。

OH 基の相互作用の機構は本質的に色々な問題を含んでゐる爲に最近種々の研究が發表されてゐるが、Rodebush 及び Wahl, 及び Oldenberg は水蒸氣放電の反應を研究して

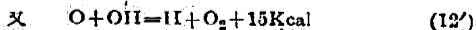


の如くして OH が生成され、其時又  $H_2O_2$  が排氣瓦斯の中に含まれてゐる事を観てゐる。彼等は最初  $H_2O_2$  が出来るのは瓦斯反應として



なる反應が起る爲と考へてゐたのであるが、最近の Rodebush 及び Campbell の研究によれば瓦斯反應としては  $H_2O_2$  は生成されない事を指摘してゐる。即ち放電排氣瓦斯を水の trap で冷却した時は何ら  $H_2O_2$  の生成を認めないのであつて、唯液體空氣の trap を用ひた場合のみ  $H_2O_2$  の存在を認め得たのである。

水の放電により (11) 式の如く可なりの濃度の OH と H が出来る事は事實であるから此の時出来た OH は直ちに (4) 式の反應により O 原子を生成する。Bonhoeffer 及び Pearson は此の場合瓦斯反應として  $H_2O_2$  の生成しない事を説明してゐるが、液體空氣の trap で  $H_2O_2$  が出来る事實を観れば次の反應を考へ入れなくてはならない。

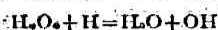
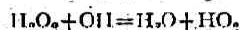


に示される反應の内 (12), (13) は不均一系反應で器壁上で起るものと思へられる。上式によつて出来た  $HO_2$  は (7) 式に従つて  $H_2O_2$  と  $O_2$  を生ずるのであ



つて、之は Bates 及び Sally によつて研究された。

然しながら  $\text{H}_2\text{O}_2$  は  $\text{OH}$  基及び  $\text{H}_2\text{O}$  と反応して



の如くなると考へられる。斯る反応は其の活性化熱が約 10Kcal であるから低温例へば  $-180^\circ\text{C}$  附近に於ては反応速度は小であるが  $0^\circ\text{C}$  或は其以上の温度になると反応速度が大となり  $\text{H}_2\text{O}_2$  は直ちに反応してしまふであらう。斯の如く考へると  $-180^\circ\text{C}$  で  $\text{H}_2\text{O}_2$  が出来、 $0^\circ\text{C}$  で出来ぬ事が説明される。

(川北)

### 87. 原子状水素とブタンとの反応

E. W. R. Steacie 及 E. A. Brown, *J. Chem.*

*Phys.*, 8, 734~8 (1940).

曩に著者は原子状水素とプロパンとの反応に就て研究してその機構を明にしたが、今回其の仕事がブタンに拡張されたのである。

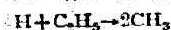
實驗は Wood-Ronhoffer の方法でなされた。即ち放電により生成せる原子状水素とブタンとを、水素の再結合を防ぐために硝酸で毒した反応管に送り、約 1sec 反応せしめ、生じたる反応生成物を適當に分析定量した。

反應温度は  $35^\circ\sim 250^\circ\text{C}$  であつたが、常温では生成物はメタンのみであつて、温度が昇るに従つてエタンの量が多くなる。然し此の温度範囲ではプロパンは生じなかつた。 $\text{Ae}^{-E/RT}$  ( $A$ : steric factor) で與へられる衝突数 (Collision yield) を計算して見ると、ブタンはプロパンよりも相當速く反応する事がわかるが、之は一般の事實とよく一致する。

此の反應の機構の考察に於て重要な事は低温に於てはメタンのみしか出来ぬ事、及び高温になるとエタンを生じる事である。又生成物中にプロパンは存在しないから、反應の第一次階程は



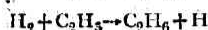
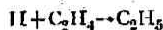
次に低温に於ける第二次階程として次のものが考へられる。



基と水素分子の反應。基の再結合は除外される。

高温に於ては上の外に次の如き反應が可能である。

即ち高温でエタンの生ずる反應として



なる基の分解と。基と水素分子との反應が考へられる。而してプロパンの生成しないのは  $\text{C}_3\text{H}_7$  の分解が速かで、之が水素分子と反應しないためであると思はれる。

見掛け上の活性化エネルギーは温度によつて異り、 $35^\circ\sim 250^\circ\text{C}$  に於て 7.9~10.7 kcal に變化する。此の活性化エネルギーは第一次階程のものと考えられるが、その變化は恐らく原子状水素の濃度の不正確さに歸せられる。結局活性化エネルギーの値として  $9 \pm 1.5$  kcal とされるが、プロパンに對して得られた値  $10 \pm 2$  kcal に比して少し小さい。衝突收率はブタンの方がプロパンよりも大であるから、上の活性化エネルギーの差は意味慎重である。(長谷川)

### 88. 長鎖分子の減成 (degradation)

H. Mark 及 R. Simha, *Trans. Farad. Soc.*,

36, 611~8 (1940).

長い鎖状分子の減成 (degradation) の問題は種々の方面から考察されてゐるが此の中に統計的方法がある。Kuhn, Flory 等は最初の分子の長さは無限であり、すべての結合は同一の確率で切斷すると假定して反應の途中に於ける種々の長さの分子の分配を與へる式を導き、出来るだけ均一と考へられる物質の減成反應の實驗結果と比較した。然し乍ら彼等の式は最初の分子の長さが無限大とは考へられず、又反應生成物の鎖の長さが相當大なる如き場合は不適當である。故にかゝる場合について分配の式を導いたのである。

最初に分子の中に存在する結合の数を  $n$  (従つて此の分子中の monomer の数は  $n+1$ ) とし、此の中  $r$  の結合が切斷されるとすれば減成度 (degree of degradation) 即ち 1 箇の結合が開く確率  $a$  は

$$a = \frac{r}{n}$$

一方此の結合が切斷されずに残る確率は  $1-a$  である。

次に元の分子から  $s$  の結合を有する分子を取出す事を考へて見る。ある場所で 1 箇の結合が切れる確率は  $a$  であるが、その次の結合が切れずに残る確率は  $\frac{n-r}{n-1}$  で、更に之に續く結合が切れずに残る確率は  $\frac{n-r-1}{n-2}$ ,  $\frac{n-r-2}{n-3}$ , ..... である。結合が  $s$  だけ續いて最後の結合が切斷する確率は  $\frac{r-1}{n-s-1}$  であるから、結局結合を  $s$  だけ有する分子中に含まれる monomer の總數  $Z(s, n, r)$  は

$$Z(s, n, r) = \frac{r}{n} (r+1) \frac{(n-r)!}{(n-1)!} \frac{(n-s-1)!}{(n-r-s)!} \cdot (s+1)$$

此の式によりあらはされる分配曲線は  $s, n, r$  の函数として  $Z$  を與へる。

十分に均一であると思はれる 醋酸纖維素を無水醋酸及び醋酸の混合物に溶して徐々に減成せしめる。一定時間の後溶液の一部を取出して反應を中止し、分溜によりその成分を定量するのである。之によつて實驗的に分配曲線が得られるが、一方  $r$  を適當に選んで種々の  $s$  に對する  $Z$  を計算すれば、分配の理論曲線が得られる。反應の各段階について理論と實驗とを比較すると、定量的な一致は得られないが、定性的にはよく一致する分配曲線が得られた。

(長谷川)

### 89. 長鎖分子の解重合の理論

E. W. Montroll 及 R. Simha, *J. Chem.*

*Phys.*, 8, 721~6 (1940).

近年高重合物質の生成及び分解の研究が盛になつて來て多くの研究が發表されたが、本論文は此の問題を統計的に取扱つたもので、之には次の如き假定の下に行はれた:

(1) 最初の分子はすべて同一の分子量を有す。(2) 結合の反應性はそれの分子中の位置及びその分子の鎖の長さに関係である。(3) 混合物中にあるすべての分子は反應に對して同一の可能性を有する。

最初の分子中の結合の數を  $p$  (monomer の數は  $p+1$ ) とすると、總數が  $N$  分子なる系に於て、1 箇の分子につき平均  $r_0$  の結合が切斷するとき  $i$ -mer に含まれる monomeric element の total fraction  $F_i$  は

$$F_i(p, a) = \frac{a(1-a)^{i-1}}{(p+1)} [2 + (p-i)a] \quad (1)$$

$a$  は平均の解重合度で  $a = r_0/p$  である。此の系に於ける  $i$ -mer の數  $N_i(p, a)$  は

$$N_i(p, a) = Na(1-a)^{i-1} [2 + (p-i)a] \quad (2)$$

又  $i$ -mer の fraction  $n_i(p, a)$  は

$$n_i(p, a) = \frac{a(1-a)^{i-1}}{(1+ap)} [2 + (p-i)a] \quad (3)$$

高分子物質の分子量を決定する大抵の方法ではその物質の不均一性を見出す事は不可能であつて、その平均値を與へるのみである。測定により分子數を數へる如き方法(滲透壓、蒸氣壓等)によつて得られる平均分子量  $M_n$  は

$$M_n = \Sigma N_i M_i / \Sigma N_i$$

で與へられ、分子の重さに關係する如き實驗 (Staudinger の粘性法)に對しては

$$M_w = \Sigma N_i M_i^2 / \Sigma N_i M_i$$

なる平均値が得られる。此處に  $M_i$  は  $N_i$  だけ存在する  $i$  なる分子の分子量である。 $M_0$  を monomer の分子量とすると (1), (2), (3) より

$$M_n(p, a) / M_0 = (p+1) / (1+ap) \quad (4)$$

$$\frac{M_w(p, a)}{M_0} = \frac{a^2(1+p) + 2(1-a)[(1-a)p + 1 + a(p+1) - 1]}{a^2(1+p)} \quad (5)$$

$ap$  が小さいとき

$$\frac{M_w}{M_0} = 1 + p(1-a) \left\{ 1 - \frac{a(p-1)}{3} + O[(ap)^2] \right\} \quad (5a)$$

又  $a, p$  が非常に大なるときは

$$\frac{M_w}{M_0} = 1 + \frac{2(1-a)[a(1+p) - 1]}{a^2(1+p)} \quad (5b)$$

若し  $M_w/M_0$  又は  $M_n/M_0$  及び  $p$  がわかれば、(4), (5) より解重合度  $a$  がわかり、更に之を (1), (2), (3) に入れて分子の大きさの分配の問題を知る事が出来る。逆に切斷される結合の數が實驗的にわかれば、 $a$  が測定可能の量となり  $M_n/M_0$  又は  $M_w/M_0$  が豫想される。

$M_w/M_0$  と  $a$  種々の  $a$  に於ける  $F_i$  と  $i$  との關係が上式より得られ、之を圖にてあらはせば之等の關係が明瞭となる。最も多くの monomeric element が作る分子の長さを  $i_{\max}$  とすれば、之は  $(\partial/\partial i) F_i(p, a) = 0$  を  $i$  について解いて得られる。

$$i_{\max} = -1/\log(1-a) + (1+a+p/2)$$

$$\times \{1 - \sqrt{1 + 1/[(1+a+p/2)\log(1-a)]}\}$$

$i_{\max}$  と  $p+1$  との關係より、解重合が完全に近づくに従つて、分配函数は元の分子の鎖の長さには無關係になつて來ると云ふ事が暗示される。

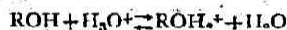
(長谷川)

## 90. 水と他の溶媒とへの陽子の分配

L. S. Guss 及 I. M. Kolthoff, *J. Am.**Chem. Soc.*, 62, 1494-6 (1940).

メタノール-酸溶液内の酸塩基指示薬の研究に際して、水と指示薬が反応しない限り微量の水は何ら平衡に影響を與へないが、強酸の酸溶液では強き影響を與へる事が解つた。これは水がアルコールよりも強い塩基である爲にて、強酸のアルコール溶液に対する水の作用は丁度強酸の水溶液に対するアンモニアの作用に比べられる。こゝではアルコール R-OH 中の強酸の稀薄溶液に対する微量の水の影響を検した。

無水アルコール溶液では強酸は alcoxonium イオン  $ROH_2^+$  と陰イオンに完全に解離してゐると考へられる。微量の水の添加により、陽子は次式により水分子とアルコール分子に分配される。



この反応の平衡恒数として

$$K_p = \frac{a_{ROH_2^+} a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}}$$

イオン強度が非常に弱いから、 $ROH_2^+$  と  $H_3O^+$  イオンの活動係数を等しいと考へ、水の量が少いからその活動度はその濃度に等しいとする。従つて、

$$K_p = \frac{C_{ROH_2^+} \cdot C_{H_2O}}{C_{H_3O^+}}$$

アルコール溶液内の指示薬の酸型  $I_a$  と鹽基型  $I_b$  との間の平衡は

$$K_I = \frac{a_{Ib} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{Ia}}$$

$$\text{従つて } r = \frac{C_{Ib}}{C_{Ia}} = \frac{K_I}{C_{ROH_2^+}} \cdot \frac{f_{Ia}}{f_{Ib} \cdot f_{ROH_2^+}}$$

強酸の濃度を  $C$  とすれば



にて、これらの式より

$$r = \frac{C_{Ib}}{C_{Ia}} = \frac{K_I}{C} \left[ \frac{C_{H_2O}}{K_p} + 1 \right]$$

を得る。依つて指示薬の色彩比  $r$  と水の濃度  $C_{H_2O}$  との関係を示す直線の交點は  $K_I/C$  を、傾斜は  $K_I/CK_p$  を示す。従つて  $K_p$  が求められる。

今、一定量の乾燥 HCl を純アルコール溶液中に入れ、種々の  $C_{H_2O}$  に対しメチル黄を指示薬として  $r$  を Gillespie 法にて測定した。その結果  $K_p$  の値は

メタノール	0.23
エタノール	0.059
ブタノール	0.033

にて、メタノールが鹽基性最大である。更に、かゝる溶媒内のメチル黄の解離恒数 ( $pK_I$ ) を算出したるに

メタノール	3.3
エタノール	3.1
ブタノール	3.1

となつた。

(水渡)

## 91. 溶液反応に於ける活性化エネルギーと溶媒の誘電恒数との關係

D. P. Evans 及 H. O. Jenkins, *Trans.**Farad. Soc.*, 36, 818-23 (1940).

種々の benzoic ester のアルカリ加水分解に於いて、次の關係が見出された。即ち

$$E = Ne\phi. \quad \text{こゝに、} \phi = \mu \cos \theta / r$$

$E$  は反応の活性化エネルギー、 $\phi$  は炭素原子と Carboethoxyl 基との静電氣ポテンシャル、 $Ne$  は 1 Farad.  $\mu$  は dipole moment である。溶媒の異なる場合にはこの式は

$$\phi = \mu \cos \theta / \epsilon r$$

として表はされる。 $\epsilon$  は溶媒の誘電恒数である。従つて、 $E$  と  $1/\epsilon$  との間には直線的關係が見出されるべきである。一例を下表に示す。

Wt % acetone	41	45	50	56	64	75
$1/\epsilon(20^\circ C)$	0.018	0.019	0.02	0.022	0.025	0.03
$E(\text{cals})$	13.820	13.970	17.070	17.330	14.880	15.840

然るに、アセトン-水の溶媒とアルコール-水の溶媒の間でこのまゝ上の式を延長出来ない。これはアセトン及びアルコールの水との interaction に特異性があるためである。試みに次の式を提出した。

$$E = E_B + E_R/\epsilon$$

活性化エネルギー  $E$  は、bond stretching energy  $E_B$  と、repulsion energy  $E_R = (E/\epsilon)$  で示される。

$E_B$  は置換體の種類では異なるが、溶媒には影響されない。一方  $E_R$  は溶媒の誘電恒数に關係を持ち、 $OH^-$  が置換體の dipole に抗して bond に達するに要するエネルギーである。 $1/\epsilon = 0$  の場合の  $E$  は  $E_B$  を値へる。 $(E - E_R)$  の差は  $E_B$  を示す。

ster.	$E_B(\text{cal})$	$E_{Ocal}$	$E_{Hcal}$	
		( $\epsilon=33.5$ )	( $\epsilon=33.5$ )	acetone-water
Ethyl benzoate	11,000	15,840	4,840	
		( $\epsilon=42$ )	( $\epsilon=42$ )	alcohol-water
"	9,000	17,040	8,000	

$E_R$  が非常に小さいときは、 $E$  は溶液の状態には無関係になる。かかる例は  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  中の  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解等中性分子間の反応がある。これらの反応は気相でも溶液でも同じ  $E$  の値を示す。溶液が  $E$  に関係するのは、 $E_R$  が相當な値を持つ場合でイオン反応がその例である。

wt % Acetone alcohol	Ester.	E.	$\epsilon$ .	
56% acetone	benzoic	13.750	45.7	Alkaline hydrolysis
85% alcohol	"	17.700	31.4	"
56% Acetone	"	20.250	45.7	acid hydrolysis
56% alcohol	"	19.630	53.7	"

此の表に於いて  $\epsilon$  の  $E$  の関係は  $E = E_R + E_R/\epsilon$  の式にて示されることが認められた。(八木)

## 92. 累積分子膜と水の蒸発

A. R. Docking, E. Heymann 及 F. Kerley,  
*Nature* 146, 265 (1940).

Hedestrand [*J. Phys. Chem.*, 28, 1244, (1924)], Rideal [ibid 29, 1585(1925)] 及び Langmuir [ibid, 31, 1719 (1927)] 等の研究に依れば、水面の一分子膜は水の蒸発を著しく抑制はしないと云ふ事になつて居る。そしてその理由は一分子膜に依る蒸発抑制効果(蒸発速度の逆数)は水分子の空気中の分子に対する衝突に依る抑制効果と同じ程度であるからであると考へられて居る。但し、cetyl alcohol や octadecyl alcohol の場合は例外で、これらの一分子膜は著しく水の蒸発を妨げる。

又 Sebba & Briscoe [*J. Chem. Soc.*, 106 (1940)] の最近の研究に依れば、壓縮された一分子膜は可成り、蒸発を妨げるらしい。又減壓油を用ひると最初の干渉色を呈する程度の薄膜では蒸発抑制作用は餘り著しくはないが、もつとこの膜を厚くして行くと、次第に妨害が著しくなつて來ると云ふ事である。

著者は、0.5~5  $\mu$  程度の厚さのパラフィン油の薄膜に就て、この現象を研究して見た。その動機は、オーストラリア内部の乾燥地帯 (arid areas) に於けるダムを保護するのに、こんな現象が應用出來はしないかと云ふ考へから出たものである。

そこで成る可く、そう云つた自然の状態に近い條件として、開放した Petri dish を撰び、この中の蒸発現象をしらべて見た。

先づ1~2  $\mu$  の厚さの膜で蒸発速度が50~60%も減

ずる事は容易にわかつた。薄膜をつくるのには、boiled linseed oil, stand oil, terebinth oil 或は high boiling fractions of eucalyptus oil 等を white paraffin oil 中に1/50の割合に稀釋したものを用ひた。この種の油の薄膜は可成り安定なものであるが、脂肪酸や、アルコール類をパラフィンに溶かしたものを用ひると、一時は擴がつても暫くすると、又集合してレンズ状になつて了ふので都合が悪い。減壓油は、パラフィンの酸化の結果 "Amphipathic molecule" を含んで居る筈であるが、一般にうまく水面に擴がらない。

vertical retort 中の neutral oil の高温分溜油を用ひると0.5~1  $\mu$  の薄膜で99%迄水の蒸発が抑制された。

併しどう云ふわけがよくわからないが、この種の油の薄膜の安定度は非常によいとは云へない、即ち時間と共に不安定になつて來る。これは塵芥などがあると一層促進されるのであつて、これにはそれらの油の重合反応などが伴つて居るらしい。表面に風を送つてやると、一般に蒸発速度は促進される。

1  $\mu$  以上の薄膜は乾燥器内で二週間以上も安定な状態を示したが、それ以下の薄い膜では矢張り密閉器内でも變化を示した。

實際に、300 yard 平方のダムで實驗して見たが、風のある日は油の膜が片隅へ吹き寄せられて都合が悪かつた。併し風が止めば又その通り膜は一面に擴がる。實際問題として一番困るのは、この膜の生命が僅か数日で、すぐ駄目になる事である。(後藤)

## 93. 觸媒の轉移現象とその活性

J. A. Hedvall 及 L. Wikdal, *Z. Elektrochem.*  
46, 455~8 (1940).

著者の多年の研究に依れば、多くの物質の化學反應性はその轉移點に於て高められると云ふ例が極めて多い。觸媒として用ひられる物質の觸媒能もその轉移點で強くなる事が認められて居る。

結晶學的に轉移點を有する様な觸媒に於ては、その點及びその前後の三種の状態に於て、三種の異なる活性を示す可き事が豫想される。

實驗的にこの現象を確認するには、觀測の間中その觸媒を週期的に加熱冷却を繰返へして、常に上から下へ、下から上への轉移を繼續して行はせる事が出來ると都合がよい。

併しそれには色々の條件が揃はねば實行が困難で

ある。例へば、(1)その轉移點が觸媒反應を行はせる温度範囲に在る事(2)轉移がどちらの方向へもなる可く敏速に起る可き事(3)熱容量がなるべく小さい事(4)反應生成物で觸媒自身が侵されない事等の條件が夫々充されないと明瞭な事はわからない事になる。

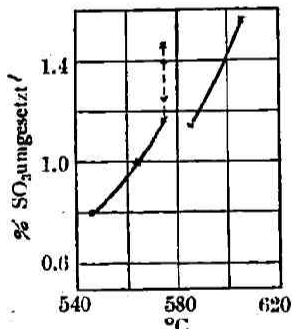
著者がこの目的に用ひた實驗材料は、石英を觸媒とする  $\text{SO}_2$  の酸化反應である。石英は  $575^\circ\text{C}$  に於て  $\beta \rightarrow \alpha$  なる轉移を行ふ事が知られて居るものであつて、その轉移に際して石英結晶格子が實際不安定な状態を経過すると云ふ事は、Raman 等 [Nature 145, 147 (1940)] の研究に依ても確認される處である。

第 一 表  
Umgesetzte  $\text{SO}_2$ -Menge in %

Reaktions-temperatur- °C	545	565	575 ohne "Schwin- gung"	570 bis 580 1 "Schwin- gung"/min.	585	605
	0.76	1.03	1.13	1.51	1.18	1.59
	0.84	1.00	1.20	1.41	1.12	1.52
		0.96		1.43	1.12	
				1.50	1.14	
Mittel:	0.80	1.00	1.17	1.46	1.14	1.56

實驗に用ひた石英は Merck 製の純石英粉末で、6400メッシュの篩を通したものである。反應管は熱傳導度をよくする爲銀の容器を用ひ、20秒間宛加熱冷却を繰返へす様になつて居る。

反應氣體である  
( $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ) の混合氣



第 一 圖  
Die  $\text{SO}$  Bildung über Quarz im Gebiet der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung.

Reaktionen im System  $2\text{CaO} + \text{SiO}_2$

Reaktions-temperatur °C	Glasiger Quarz			$\text{SiO}_2$ als Kristallisierter Quarz			Cristobalit			Tridymit		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
700	6.8	7.3	7.4	5.8	6.3	8.6	—	—	—	—	—	—
800	9.2	10.8	17.4	8.5	10.0	17.6	—	—	—	—	—	—
900	13.3	15.9	19.5	11.5	14.4	25.2	16.7	23.0	37.7	18.2	26.5	45.5
950	15.6	19.3	23.7	13.4	18.0	34.3	20.5	27.2	32.6	23.0	32.0	39.1
1000	19.7	25.7	30.4	16.0	22.0	37.5	26.7	34.6	29.6	27.7	37.0	33.6

體を、觸媒の上に流し、生成した  $\text{SO}_3$  は水に吸収させて、それを一定時間の後、定量するのである。その結果は第一表に示す通りで、之を圖に表すと圖の様になる。即ち、轉移點の前後で活性度が不連続的になつて居る丈でなく、轉移點に於ては異狀に増大して居る事がわかるのである。

但し上記觸媒作用も實驗の初期に於ては一定した結果を示さぬ事があるが、これは  $\text{SiO}_2$  の性質が種々の氣體に豫め觸れた爲に著しい影響を受けること云ふ事實(次の抄録参照)を考へると理解出来る事である。(後藤)

#### 94. $\text{SiO}_2$ の酸素處理に依る活性化

J. A. Hedvall 及 O. Runehagen, *Naturwiss.*, 28, 429-30 (1940).

茲に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO}$  の反應に於て、 $\text{SiO}_2$  を豫め  $\text{Cl}_2$  で處理しておくことこの反應が促進される事を報告 [Z. anorg. u. allg. Chem., 243, 237 (1940)]したが、この事實は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{TiO}_2(\text{Anatas}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{Rutil})$  の様な變態過程に對して、 $\text{HCl}$  ガスが著しい促進作用をすると云ふ事實 [Hüttig, Koll. Z., 88, 274, 89, 202 (1939)] にも關聯するものである。上記の酸化物は普通  $\text{Cl}_2$  や  $\text{HCl}$  と低温度では反應しないと考へられて居るが、局部的にはエネルギーの豊富な部分があつて、そこに結晶格子結合の破壊や弛緩が起り得るものと考へられる。

今茲に報告せんとするのは ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ) の反應が、 $\text{SiO}_2$  を  $\text{O}_2$  で豫め處理しておくこと著しく促進されると云ふ事實に關するものである。試料としての  $\text{SiO}_2$  には、石英硝子、結晶性石英 Cristobalit 及び Tridymit の四種を用ひ、之を(1)前處理を行はぬ場合(2)900°C で  $\text{O}_2$  と共に加熱した後、尙一時間  $\text{N}_2$  中で加熱をつづけた場合及び(3)900°C で  $\text{O}_2$  處理のみ施した場合、等の三種の條件の下に各種の温度に於て  $\text{CaO}$  の反應%を比較した。(表の上欄の(1), (2), (3)は上の三種の條件に對應するものである)。



SiO<sub>2</sub> に対して容易に反応を起すとは思はれぬ。O<sub>2</sub> が、斯くの如く著しい影響を與へると云ふ事實は一見意外な事であるが、この際、SiO<sub>2</sub> の結晶格子中の O-原子と之を隔む O-原子間に交換反応が起り、それに應じて格子結合の混亂形成等の過程が熱的時間的、或は界面化学的條件と共に、發生すると云ふ事も考へられる事であるから、上記の様な現象も期待されない事はない。

實際 Rieke のメチレン青に依る着色法に依てしらべても、酸素處理を行つた SiO<sub>2</sub> は、その色素の吸収の仕方に著しい變化を示す事が確められるのである。

この種の現象は窒素化合物を N<sub>2</sub> 中で加熱する時にも、恐らく同様に起るものであらうと豫想される。

硝子製造に關する古法に、硫黄を蒸蒸しながら行ふと云ふ事が云ひ傳へられて居るが、これも SO<sub>2</sub> や SO<sub>3</sub> の爲に、SiO<sub>2</sub> の表面が影響を受けるとも考へられるから、こんな事には何か合理的な根拠があるのかも知れない。(後藤)

#### 95. 有機觸媒の活性化に就て

W. Langenbeck, Z. Electrochem.,

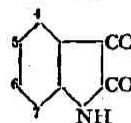
46, 106—8(1940).

有機主原子價觸媒 (Hauptvalenz Katalysator) の一般的性質は次の如き諸點である。(1) 少くとも二個の反應過程より成る。從つて最も遅い過程を促進すればよい。(2) 種々の活性化剤の活性化作用は倍加的に起り得るから、適當な置換により最も活性の強い誘導體が得られる。(3) 活性化點と活性點との間には脂肪族の飽和長鎖ではなく芳香族の核がある。(4) 觸媒の芳香族核の置換には特別な點のみ活性化する。この事は有機物の反應性と類似してゐる。(5) 活性化點の置換に際してすべての置換基が同一でない。置換基の活性化作用は置換される水素原子より大きい小さい。(6) 現今までの經驗によれば置換基には二つの組がある。ハロゲン、メチル、アミノ基等とニトロ及水酸基等である。これはベンゼン核の置換法則に似てゐる。(7) 溶媒により強く促進される。この活性化に対する一般法則は未だ見出されてゐない。

扱て、Isatin はアミノ酸を脱水素してアルデヒド、二硫化炭素及びアンモニアに分解する。その際 Isatin は Isatyd となるが空氣又はメチレン青により容易に Isatin にもどり、再び反應に與る。Isatin の活性

點はカーボニル基にて反應物の二個の水素原子を取り一個の主原子價化合物となる。この作用は呼吸酵素と類似してゐる。

今 Isatin のベンゼン核の置換による活性化を検したるに次表の如くである。



2.10<sup>-5</sup>Mol 觸媒, 反應物 d,l-Alanin, 溶媒70% Pyridin, 2.10<sup>-5</sup>Mol Methylenblau, 40°C

觸 媒	脱色時間(分)
Isatin	45
Isatin-4-carbonsäure	6
Isatin-5-carbonsäure	33
5-Amino-isatin	63
5-Acetamino-isatin	44
5-Brom-isatin	43
5-Nitro-isatin	130
Isatin-6-carbonsäure	5
6-Amino-isatin	脱色せず
6-Acetamino-isatin	125
Isatin-7-carbonsäure	44

即ち4,6-置換には-COOH は強く活性化し、-NH<sub>2</sub>, -NH-COCH<sub>3</sub> は強く不活性化する。5,7-置換は餘り作用がない。

次に種々の溶媒中にて檢したが、その結果は次表の如くである。

觸媒 2.10<sup>-5</sup> Mol Isatin-6-carbonsäure, 40°C

溶 媒	脱色時間(分)
Thiazol	脱色せず
Pyridin	5
α-Picolin	2
β-Picolin	2
α,α-Lutidin	1
Triäthylamin	1

かゝる溶媒作用の差は鹽基のプロトン親和力によるものと思はれる。

上述の如く觸媒分子の置換及び溶媒により活性化を異にするから、適當な選擇により任意の活性化がなし得られる。(水渡)



## 98. 膠質溶液の透電的研究

H. R. Krøyt 及 H. Kunst. *Kolloid-Z.*

91, 1~10 (1940).

前報 [(*Kolloid-Z.*, 81, 62, 257 (1937))] に於て、親水ゾルの透電的研究結果から、膠質粒子の水和度と偏極度との間に關聯性のあることが認められた。例へば種々の點から見て、ミセルが永久双極子能率を有してゐるとは考へられない寒天ゾルは、分散媒の水より大なる値の透電恒数を有してゐるが、これに脱水劑を添加すると透電恒数は低下する。ゾルの透電恒数が分散媒及び分散質透電恒数の和より大になることは、水和が原因か、二重層の偏極が原因か問題である。此の問題を解くために、先づ電解質の親水ゾルの透電恒数に及ぼす影響を調べ、次に水和度の少い疎水ゾルの透電恒数を測定した。

親水ゾルとしては、Na Arabinat, Na Agar, Amylum, gelatin 等を用いた。これ等の親水ゾルは、悉

く同程度に高い値の透電恒数を有してゐないで夫々異つてゐる。透電恒数が最高の Na Arabinat のゾルのミセルの表面は強くイオン化されてゐるに反し、最低の amyllum のミセルは非常に僅かしか電荷を有してゐないものと考へられる。従つて電解質の影響も當然違つて来る筈である。Ba 及び Luteo イオンは Na イオンと異つて Na Arabinat ゾルの透電恒数を強く低下させる。Na Arabinat ゾルの粘度を著しく低下さす Na イオン (此の場合の粘度の低下は脱水を意味する) は、餘り透電恒数の變化に影響を與へない Na Agar に対しては、Ba, Luteo, 及び Na イオンとも同一程度に、透電恒数を下げる。

又一方、Ag Br, Ag J, 及び  $As_2S_3$  等の如き疎水ゾルの透電恒数が親水ゾルの如く高い値を有することは、水和度のみが高い透電恒数を與へる原因でないことの實證ともなる。

以上の諸事實からゾルの高い透電恒数は二重層の偏極に基因するものとした。 (山北)

## 新 刊 紹 介

U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen in „Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen.“ xi, 174 S., mit 41 Abb. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1939) 10. 40 RM., geb. 12. RM.

W. Späth, Physik und Technik der Härte und Weiche. 240 S., mit 214 Abb. (Berlin: J. Springer, 1940) Geh. 18.—RM., geb. 19. 50 RM.

W. Hanle, Künstliche Radioaktivität und ihre kernphysikalischen Grundlagen. 114 S., mit 40 Abb. im Text und 7 farbigen Tafeln. (Jena: Gustav Fischer, 1939) Kart., 12.—RM.

H. Cornelius, Kupfer im technischen Eisen. 225 S. mit 165 Abb. (Berlin: J. Springer, 1940) Brosch. 27.—RM.

W. L. Whiteley, General Physics. Pp. viii+550. (London: University Tutorial Press, 1940) 7S. 6d.

Gustav Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons. Vol. 2: Cyclanes, Cycloenes, Cyclynes, and other Alicyclic Hydrocarbons. Pp. 60 S. (New York: Reinhold Publishing Corp., 1940).

J. S. Long and H. V. Anderson, Chemical Calculations. 4th. Ed. Pp. xii+266 (New York and London: McGraw-Hill Book Co., 1940).

J. W. Baker, R. P. Bell, P. Chovin, Ch. Dufraisse, M. Kilpatrick, O. Reitz, E. Rothstein u. H. Schmid, Katalyse in Lösungen. (Handbuch der Katalyse herausgegeben von G.-M. Schwab). 452 S. mit 34 Abb. (Wien: J. Springer, 1940.) Geh. 45.—RM., geb. 48.—RM.

R. H. Fowler, Statistical Thermodynamics. Pp. 630. (New York: MacMillan Co., 1940) \$9.50.

H. B. G. Casimir, Magnetism and Very Low Temperatures. 93 Pp. 14 Figs. (New York: The Macmillan Co., 1940) 6S. net.